

приводит к наибольшему расщеплению $2\tau_0$ уровней с максимальным спином и наименьшему расщеплению уровней с минимальным спином. Так, для системы d^3-d^5 отношение резонансных расщеплений имеет вид

$$\Delta(S=4) : \Delta(S=3) : \Delta(S=2) : \Delta(S=1) = 10 : 6 : 3 : 1.$$

Количественное сопоставление туннельных и обменных расщеплений для различных d -конфигураций требует микроскопического рассмотрения параметров J и τ подобно тому, как это сделано в работе [8] для кластеров СВ с одноэлектронным переносом.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Ionov S. P., Ionova G. V., Lubimov V. S., Makarov E. F.* Phys. St. Sol. (b), 1975, vol. 71, N 1, p. 11—57.
- [2] *Kurtoo M., Clark R. J. H.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 25, p. 4420—4425.
- [3] *Clark R. J. H., Croud V. B.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 44, p. 588—592.
- [4] *Prassides K., Day P., Cheetham A. K.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 4, p. 545—552.
- [5] *Mixed Valence Compounds / Ed. D. B. Brown.* D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1979, 519 с.
- [6] *Anderson P. W., Hasegawa H.* Phys. Rev., 1955, vol. 100, N 2, p. 675—681.
- [7] *Белинский М. И., Цукерблат Б. С.* ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 758—764.
- [8] *Белинский М. И., Цукерблат Б. С.* Хим. физ., 1985, т. 4, № 5, с. 606—615.

Институт химии
АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
26 августа 1987 г.
В окончательной редакции
26 февраля 1988 г.

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ АНИОНА В MgO

В. А. Лобач, Б. Е. Кулябин, В. П. Жуков,
Н. И. Медведева, М. В. Левашов

Одна из главных проблем в теории электронной структуры большинства оксидных диэлектриков состоит в том, что анионам кислорода с точки зрения формальной валентности приписывается заряд -2 (в единицах заряда электрона), в то время как свободный ион O^{2-} нестабилен. Долгое время считалось, что анион O^{2-} стабилизируется полем кристалла, а потому, например, щелочно-земельные оксиды (ЩЗО) MeO ($Me=Mg, Ca, Sr, Ba$) рассматривались как двухвалентные аналоги классических ионных щелочно-галогидных кристаллов [1]. Однако позднее выяснилось, что поля кристалла недостаточно для компенсации взаимодействия с ближайшими соседями, притягивающего десятый электрон аниона O^{2-} [2]. Теоретическое значение энергии связи кристалла согласуется с экспериментальным, если предположить, что элементарная ячейка кристалла разлагается на свободные ионы Mg^{2+} , O^- и электрон [3]. Расчеты электронной структуры ЩЗО, выполненные различными методами, не дают однозначной зарядовой конфигурации аниона [4]. Одной из возможных причин такой неоднозначности зарядовой конфигурации в расчетах ячеечными методами является отсутствие четких критериев выбора радиусов «mifflin—fin» (MT) и «атомных» сфер (АС). Интегралы от функции электронной плотности $\rho(r)$ по объему таких сфер характеризуют «эффективные» заряды ионов в кристаллах.

В данной работе рассчитаны полная плотность состояний и распределение электронной плотности в кристалле MgO самосогласованным методом

ЛМТО в приближении «атомной сферы» (ПАС) [5] при пяти различных соотношениях радиусов АС на анионе и катионе. $\gamma = R_O/R_{Mg}$ (рис. 1). В расчет полной плотности состояний (ППС) включалось 50 точек на одну неприводимую часть зоны Бриллюэна (структура типа NaCl, решетка гранецентрированная кубическая). При каждом из этих пяти значений рассчитывались функции $\rho(r)$ внутри катионной и анионной АС, заряды в них, полная энергия E_n , зазор между валентной зоной (ВЗ) и зоной проводимости (ЗП) E_g , ширина ВЗ E_v . Три последних параметра зонной структуры MgO ведут себя монотонно в зависимости от γ : E_n убывает, E_g возрастает, E_v при $\gamma=1.4$ незначительно превышает E_g при наименьшем γ . Величина

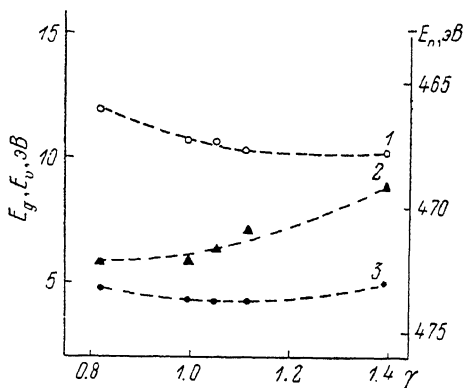


Рис. 1. Зависимости параметров расчета от величины отношения радиуса АС аниона к радиусу АС катиона.

1 — полная энергия, 2 — ширина щели, 3 — ширина валентной зоны.

E_g имеет наименьшее значение (~ 6 эВ) при равных радиусах АС ($\gamma = 1$), а при $\gamma=1.4$ возрастает до 9 эВ (экспериментальное значение ширины ЗЗ составляет 7.77 эВ [4]). Такая резкая зависимость E_g от γ объясняется неадекватностью приближения функционала локальной плотности для описания щели в диэлектрике [6]. Вычисленные сферически-симметричные части электронных плотностей $\rho(r)$ внутри АС при $\gamma=1.4$ совпали с экспериментальными кривыми [7].

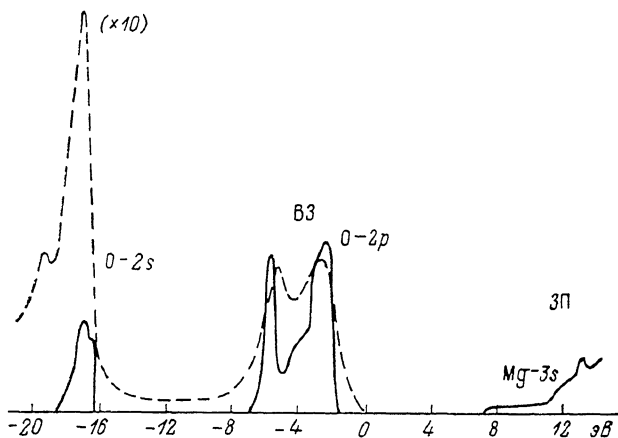


Рис. 2. Рассчитанная полная плотность состояний (сплошная кривая) и экспериментальный рентгеновский фотоэмиссионный спектр [8].

На рис. 2 представлена ППС при $\gamma=1.4$ и указаны доминирующие парциальные вклады ионов в соответствующие зоны. Интенсивности полос экспериментального рентгеновского фотоэмиссионного спектра увеличены в 10 раз, как и в [8], ввиду слабого разрешения спектра по амплитуде в оригинальной работе [9]. В целом структура экспериментального спектра в нашем расчете воспроизводится лучше, чем в расчете [8], выполненном при $\gamma=1$. В частности, расчет при $\gamma=1.4$ дает более близкую (4.86 эВ) к экспериментальной величине E_g , «разрешает» структуру O—2s-полосы.

Естественно, что распределение электронного заряда при $\gamma=1.4$ по АС ($Q_{Mg}=+1.64$, $Q_O=-1.64$) отличается от полученного в [8] ($Q_{Mg}=+1$, $Q_O=-1$). При возрастании γ заряд в АС аниона монотонно воз-

растает от $Q_0 = -0.73$ ($\gamma = 0.82$) до $Q_0 = -1.64$. Попытка расчетов при $\gamma > 1.4$ в стандартной версии ЛМТО—ПАС оказалась безрезультатной ввиду появления так называемых «теневых» зон. В ПАС пространство кристалла полностью перекрывается атомными сферами, поэтому весь электронный заряд целиком распределяется между АС анионов и катионов. Тогда в процессе переноса заряда от катиона к аниону, который принудительно создается увеличением γ , возрастает притягивающий (для электрона на анионе) потенциал ближайших соседей аниона, а собственный потенциал анионной АС становится недостаточно, чтобы связать десятый электрон на кислороде. Это приводит к неустойчивости процесса самосогласования из-за непрерывной осцилляции электронной плотности между анионом и катионом.

Таким образом, при близком к «ионному» соотношению радиусов АС ($\gamma = 1.4$) хорошо воспроизводится структура ВЗ MgO, но распределение заряда между АС не соответствует ни ковалентной (Mg^+O^-), ни чисто ионной ($Mg^{2+}O^{2-}$) зарядовым конфигурациям ионов, что соответствует теоретическим моделям [2, 10]. Учитывая специфику ПАС, можно заключить, что описанные здесь результаты соответствуют экспериментальным данным [7], где десятый электрон аниона в MgO предполагается равномерно распределенным по элементарной ячейке, т. е. в использованном нами ПАС он поделен между АС магния и кислорода. Дополнительным доводом в пользу правильности полученного в данной работе распределения электронной плотности в основном состоянии MgO может служить рассчитанная нами величина модуля упругости $B = 16.6$ дин/см² ($\gamma = 1.4$), которая лучше согласуется с экспериментальным значением $B = 16.8$ дин/см², чем $B = 17.1$ дин/см², вычисленная в [8].

Л и т е р а т у р а

- [1] Yamashita J., Kojima M. J. Phys. Sol. Jap., 1952, vol. 7, N 3, p. 261—263.
- [2] Pendry J. B. J. Phys. C. Sol. St. Phys., 1977, vol. 10, N 6, p. 809—824.
- [3] Abarenkov I. V., Antonova I. M. Phys. St. Sol. (b), 1979, vol. 93, p. 315—323.
- [4] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [5] Andersen O. K. In: The Electronic Structure of complex systems / Ed. P. Pharican, W. M. Temmerman. N. Y.: Plenum Press, 1984.
- [6] Perdew J. P., Levy M. Phys. Rev. Lett., 1983, vol. 51, N 20, p. 1884—1887.
- [7] Vidal-Valat B. G., Vidal J. P., Kuhki-Suonio K. Acta Cryst., 1978, vol. A34, p. 596—602.
- [8] Taurian O. E., Sprinborg M., Christensen N. E. Sol. St. Commun., 1985, vol. 55, N 4, p. 351—355.
- [9] Kowalchuk S. P., McFeely F. R., Ley L. et al. Sol. St. Commun., 1977, vol. 23, N 23, p. 161—165.
- [10] Fujii S., Kodama A., Mizuno Yu. J. Phys. Soc. Jap., 1986, vol. 55, N 5, p. 1703—1708.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
26 февраля 1988 г.

УДК 534.2 : 539.2

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

АКУСТОЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ $LiNbO_3-VO_2$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ

Б. Б. Воронов, А. И. Коробов

Известно, что перестройка энергетического спектра электронов при температурном фазовом переходе полупроводник—металл (ФППМ) влияет на физические свойства группы окислов ванадия. Электрические и оптиче-